

# 陈皮黄酮类化合物的太赫兹指纹谱检测 与密度泛函理论解析

罗洁<sup>1</sup>, 刘耀<sup>1</sup>, 韦庆益<sup>1</sup>, 李茜<sup>2</sup>, 蒲洪彬<sup>1\*</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 太赫兹科技应用(广东)有限公司, 广东广州 511356)

**摘要:** 为了研究陈皮中黄酮类化合物太赫兹波段的指纹特征与其结构信息之间的变化关系, 利用太赫兹时域光谱技术并结合密度泛函理论对陈皮中黄酮类化合物的太赫兹吸收光谱进行了仿真模拟和实验分析。首先, 利用黄酮类化合物压片实验得到了在 0.2~2.0 THz 频段中橙皮苷、川陈皮素和橘皮素的太赫兹吸收谱, 发现橙皮苷在 1.63 和 1.89 THz 处呈现出 2 个明显特征吸收峰, 川陈皮素在 0.42、0.66、0.97 和 1.51 THz 处具有 4 个特征吸收峰, 橘皮素在 0.41、0.53 和 1.03 THz 处可以观察 3 个吸收峰, 接着, 基于密度泛函理论的 B3LYP 杂化泛函方法, 采用 6-31G (d, p) 和 6-311G (d, p) 基组对陈皮中橙皮苷、川陈皮素和橘皮素等典型黄酮类化合物分子进行太赫兹振动光谱的模拟计算。结果表明, 酮类化合物的吸收峰大部分来自于其二面角的扭转振动, 最大比例分别为 13.0%、17.0% 和 25.2%。该研究揭示了酮类化合物太赫兹特征峰的响应机理, 对开展陈皮中黄酮类化合物的太赫兹光谱快速检测具有重要的参考价值。

**关键词:** 太赫兹; 时域光谱; 陈皮; 黄酮类化合物; 密度泛函理论

文章编号: 1673-9078(2023)05-304-311

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.5.0676

## Terahertz Fingerprint Detection and Density Functional Theory Analysis of the Flavonoids from Dried Tangerine Peel

LUO Jie<sup>1</sup>, LIU Yao<sup>1</sup>, WEI Qingyi<sup>1</sup>, LI Qian<sup>2</sup>, PU Hongbin<sup>1\*</sup>

(1.School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2.Terahertz Technology Application (Guangdong) Co. Ltd., Guangdong 511356, China)

**Abstract:** To study the changing relationship between the fingerprint characteristics of tangerine peel's flavonoids in the terahertz band and their structural information, terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) technique combined with density functional theory (DFT) was used for simulation and experimental analysis of the terahertz absorption spectra of the flavonoids in the tangerine peel. First, the terahertz absorption spectra of hesperidin, nobiletin and tangeretin in the 0.2~2.0 THz frequency band were obtained by using flavonoid compound tablet experiments. It was found that hesperidin exhibited two distinct characteristic absorption peaks at 1.63 and 1.89 THz. Nobiletin has four characteristic absorption peaks at 0.42, 0.66, 0.97 and 1.51 THz, tangeretin can observe three absorption peaks at 0.41, 0.53 and 1.03 THz. Then, the B3LYP hybrid functional method based on density functional theory used the 6-31G (d, p) and 6-311G (d, p) basis groups to analyze the hesperidin, nobiletin and tangeretin in the tangerine peel, and their terahertz vibrational spectra were simulated and calculated. The results showed that most of the absorption peaks of flavonoids came from the torsional vibration of their dihedral angles, and the highest proportion was 13.0%, 17.0% and 25.2%, respectively. This study reveals the response mechanism of terahertz characteristic peaks of flavonoids, which has important reference value for rapid detection of flavonoids in the tangerine peel by terahertz spectroscopy.

引文格式:

罗洁,刘耀,韦庆益,等.陈皮黄酮类化合物的太赫兹指纹谱检测与密度泛函理论解析[J].现代食品科技,2023,39(5):304-311.

LUO Jie, LIU Yao, WEI Qingyi, et al. Terahertz fingerprint detection and density functional theory analysis of the flavonoids from dried tangerine peel [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(5): 304-311.

收稿日期: 2022-05-26

基金项目: 广东省乡村振兴战略专项项目 (2022KJ101)

作者简介: 罗洁 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 太赫兹检测, E-mail: 1162489339@qq.com

通讯作者: 蒲洪彬 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品质量安全检测技术, E-mail: fehbpu@scut.edu.cn

**Key words:** terahertz; time-domain spectroscopy; tangerine peel; flavonoids; density functional theory

陈皮的主要化学成分包括黄酮类、挥发油类、生物碱类和微量元素等物质,其中黄酮类化合物是陈皮主要的生物活性和特征成分<sup>[1]</sup>。黄酮类化合物具有维持血液渗透压、抗氧化、降低人体胆固醇含量、抗肿瘤、降血压等药理活性<sup>[2-5]</sup>。《中国药典》2020年版规定广陈皮以橙皮苷、川陈皮素和橘皮素作为质量控制的主要指标性成分,其橙皮苷的含量不得低于2.0%,川陈皮素和橘皮素的总含量不得低于0.42%<sup>[6]</sup>。由于不同贮藏年限的陈皮具有相似的形态特征,外行人很难区分。陈皮品质的快速检测对保障消费者权益和产业发展有重要意义。

目前,对陈皮中黄酮类化合物的分析方法主要有分光光度法<sup>[7]</sup>,高效液相色谱法<sup>[8]</sup>,超高效液相色谱<sup>[9]</sup>等。上述方法均操作复杂,且前处理繁琐,并且在过程中使用到有机试剂,造成环境污染及试剂浪费。而太赫兹光谱技术是一种绿色环保的分析技术,该方法操作简单,具有简便、快速、准确、绿色环保。目前,利用太赫兹光谱技术对陈皮中黄酮类化合物的检测研究还未见报道。所以研究其太赫兹光谱振动特性及振动机理,对其及衍生物进一步检测有很重要的意义。

太赫兹(Terahertz, THz)是电磁频谱的一部分,其频率范围在0.1至10太赫兹(THz)之间,对应红外和微波区域之间很小的谱段<sup>[10]</sup>。相对于近红外、红外等其他电磁波,太赫兹波具有穿透性强、光子能量低、指纹特征等优势<sup>[11]</sup>,为陈皮品质的快速检测提供了新的解决途径。汪景荣等<sup>[12]</sup>利用太赫兹光谱技术对41个正品和非正品大黄进行鉴别。章龙等<sup>[13]</sup>探究了太赫兹光谱技术结合化学计量学方法在0.2~1.6 THz范围内鉴别牛黄及其易混品的可行性。李辰等<sup>[14]</sup>利用太赫兹光谱技术对4种正品冬虫夏草和3种伪品冬虫夏草(地蚕、古力虫草和亚香棒虫草)进行特征峰分析。刘海波等<sup>[15]</sup>探究了太赫兹光谱在0.5~6 THz范围内对三种不同产地的贝母进行鉴别,结果表明,不同产地的贝母的吸收谱完全不同,因此利用THz技术在药物鉴别具有潜在的应用前景。但是,不同贮藏年份广陈皮的黄酮类化合物的太赫兹变化规律的研究是实现陈皮太赫兹光谱快速检测的前提。密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)作为一种分子几何优化和频率振动计算的常用方法,它具有较高的计算精度和较低的计算复杂度,适用于大多数分子结构的分析。当前,结合密度泛函理论的陈皮太赫兹光谱研究还尚未见报道,开展陈皮中黄酮类化合物太赫兹光谱仿真与实验分析,对促进太赫兹光谱技术在陈皮

等药材快速检测中应用具有重要意义。

本研究采用经典的压片法,利用THz光谱技术研究了黄酮类化合物橙皮苷、川陈皮素和橘皮素物质在0.2~2 THz范围内的THz特征吸收谱,并利用密度泛函理论对其分子的振动模式和光谱特性的理论机理进行归属和分析,为太赫兹技术用于黄酮类化合物的快速鉴别提供了理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 实验样品

橙皮苷、川陈皮素和橘皮素的分析标准品均购于上海源叶生物科技有限公司,纯度 $\geq 95.0\%$ 。甲醇(色谱纯)和乙腈(色谱纯)均购于上海麦克林生物化学有限公司,实验用水均为超纯水。

#### 1.1.2 仪器与设备

ME104E型电子分析天平,梅特勒托利多仪器公司。HY-12型压片机,天津天光光学仪器科技有限公司。HF-2压片模具,天津天光光学仪器科技有限公司。CCT-1800型透射式太赫兹时域光谱仪(Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS),深圳市太赫兹研究院。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品的制备

采用压片法对橙皮苷、川陈皮素和橘皮素分析标准品进行制样。取200 mg粉末置于压片模具中,然后使用压片机在24 MPa下压制2 min,获得直径为13 mm光滑的压片样品。每种样品制备3个压片样品,总共9个样品。

#### 1.2.2 太赫兹光谱的采集

使用THz-TDS在室温(25 °C)下采集太赫兹光谱,设置检测模式为谱线模式,检测模块为透射模块,扫描次数为100。

#### 1.2.3 太赫兹光谱光学常数的提取

如图1所示,THz-TDS的典型结构包括飞秒激光器、太赫兹脉冲发射器、太赫兹探测器、延迟线和锁相放大器。其工作原理为:利用分束器将钛蓝宝石激光器产生的激光分成泵浦光和探测光<sup>[16]</sup>。经泵浦光激发后,产生宽频带太赫兹辐射脉冲,然后通过离轴椭圆镜PM<sub>1</sub>直接聚焦到被测样品上,紧接着携带样品信息的太赫兹脉冲通过另外一个离轴椭圆镜PM<sub>2</sub>聚焦到

太赫兹探测器上<sup>[17]</sup>。与此同时,探测光束经过光延迟线后,增强了该辐射的光路,并聚焦到太赫兹探测器并对其进行门控<sup>[18]</sup>。最后,利用锁相放大器增加测量的信噪比,将采集到样品的太赫兹时域脉冲信号发送到计算机<sup>[19]</sup>。

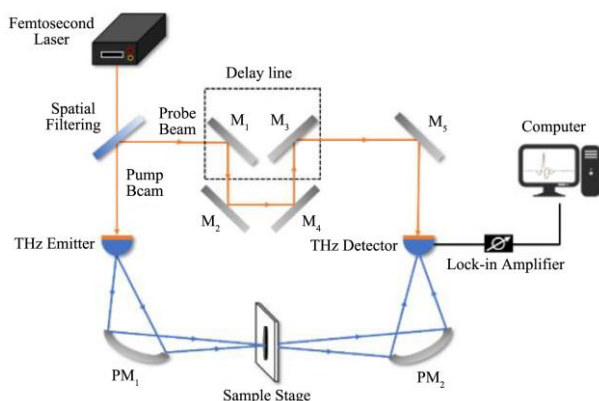


图1 透射式 THz-TDS 原理图

Fig.1 Schematic diagram of transmissive THz-TDS

注:  $M_1 \sim M_5$  为金属反射镜;  $PM_1 \sim PM_2$  为离轴椭圆反射镜。

### 1.2.4 太赫兹光谱的理论模拟

DFT 理论模拟和计算所采用的软件为 Gaussian 09 和 GaussView 5.08, 首先绘制分子结构, 然后, 采用 B3LYP 泛函结合 6-31G (d,p) 和 6-311G (d,p) 基组对橙皮苷、川陈皮素和橘皮素分子进行几何形状进行优化和计算方法和基组设置。为了将橙皮苷、川陈皮素和橘皮素光谱中的特征吸收峰归属到特定的振动模式上, 在使用 Gaussian 09 软件计算黄酮类化合物的频率时, 添加“freq=intmodes”关键词来指认特征吸收峰的振动模式, 以此来阐明理论和实验吸收光谱产生的本质。然后, 进行理论模拟计算。通过 Gauss View 5.08 软件直观地呈现橙皮苷、川陈皮素和橘皮素的振动模式所对应的原子振动行为, 用于辅助指认吸收峰所归属的振动模式。

### 1.2.5 数据分析

由于 THz-TDS 是一种相干探测光谱, 根据 Dorney 等<sup>[20]</sup>提出的 THz 光学参数理论计算模型, 将采集的参考信号 (未放置样本) 和被测样品的时域信号通过傅里叶变换转换为频域信号, 则频域中的传输函数  $H(\omega)$  可以表示为:

$$H(\omega) = \frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = A(\omega)e^{-j\phi(\omega)} = \frac{4n(\omega)}{(1+n)^2} e^{j\pi(n-1)d\omega/c} \quad (1)$$

式中:

$E_{sam}(\omega)$ ——被测样品的 THz 脉冲信号;

$E_{ref}(\omega)$ ——未放置样本的参考信号;

$A(\omega)$ 和  $\phi(\omega)$ ——样本信号与参考信号的振幅比和相位差;

$\omega$ ——频率;

$n(\omega)$ ——折射率;

$d$ ——样品厚度;

$j$ ——虚数单位;

$c$ ——光速。

进而被测样本太赫兹光谱的折射率  $n(\omega)$ 、消光系数  $k(\omega)$ 和吸收系数  $\alpha(\omega)$ 可以通过如下公式获得:

$$n(\omega) = \frac{\phi(\omega)c}{\omega d} + 1 \quad (2)$$

$$k(\omega) = \frac{c}{\omega d} \ln\left\{\frac{4n(\omega)}{A(\omega)(n(\omega) + 1)^2}\right\} \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 黄酮类化合物的 THz 特征光谱分析

利用太赫兹时域光谱仪获得黄酮类化合物纯品压片和氮气介质作为参考的 THz 时域光谱, 将采集到参考信号和被测样品的时域信号通过傅里叶变换转换为频域信号, 其次通过公式 1、2、3 和 4 获得被测样品的吸收系数谱, 如图 2a 所示。

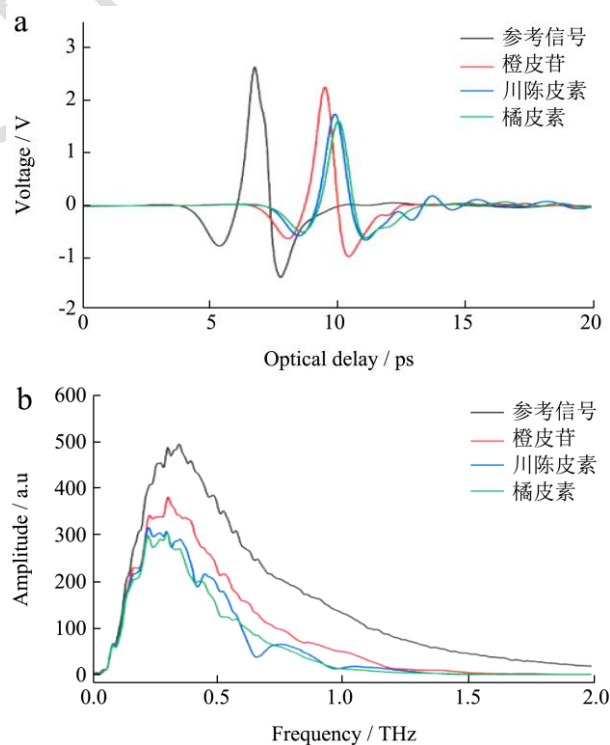


图2 黄酮类化合物的太赫兹时域和频域光谱

Fig.2 Spectra of flavonoids of time-domain and frequency-domain by THz

注: a: 时域谱; b: 频域谱。

从图 2a 中可以看出,与参考时域信号相比,橙皮苷、川陈皮素和橘皮素的时域光谱有一定的幅值衰减和时间延迟。幅值衰减可能是由于黄酮类化合物对 THz 辐射有不同的吸收、反射和散射等引起的,而时间延迟可能是由于样品的折射率比氮气的折射率高且通过样品的光路比氮气介质的光路长等引起的。此外,三种黄酮类化合物的幅值衰减程度和时间延迟程度均不同,其中橙皮苷的时间延迟为 9.51 ps,幅值为 2.25 V;川陈皮素的时间延迟为 9.91 ps,幅值为 1.74 V;橘皮素的时间延迟为 10.04 ps,幅值为 1.60 V。根据幅值衰减程度的大小,可以看出对 THz 辐射吸收最强的是橘皮素,其次是川陈皮素,最后是橙皮苷。将上述时域谱进行傅里叶变换得到黄酮类化合物的 THz 频域谱,如图 2b 所示,从图中可以看出,黄酮类化合物频域信号的幅值衰减程度与时域谱类似。此外,橙皮苷、川陈皮素和橘皮素纯品压片均在不同的频率位置呈现明显的凹陷,且频域光谱形状均不同,这可能是由于样品在该频率下对 THz 波的强吸收引起的。

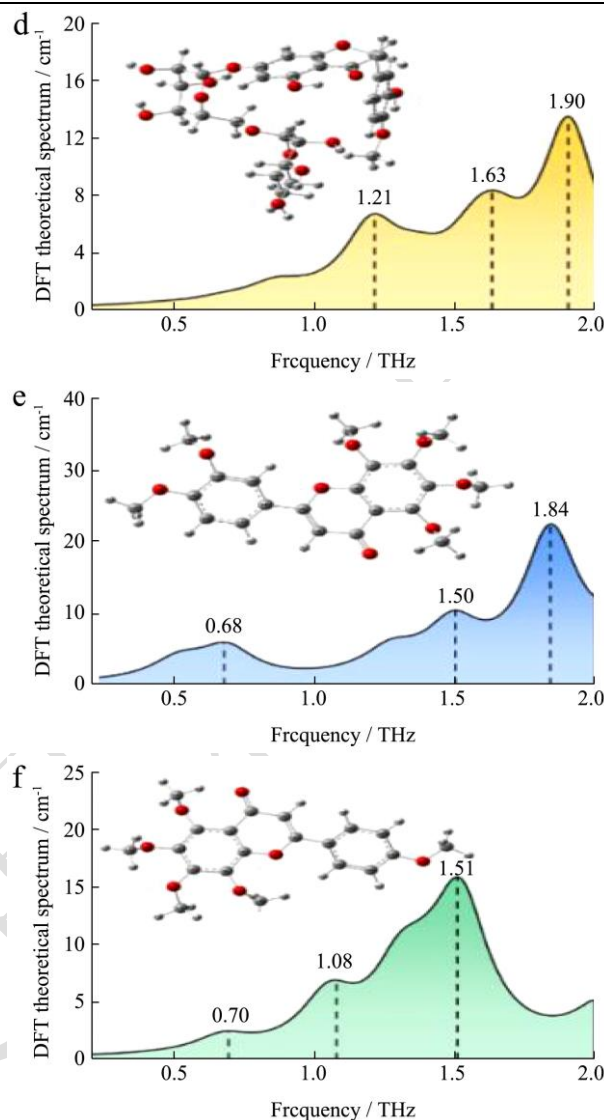
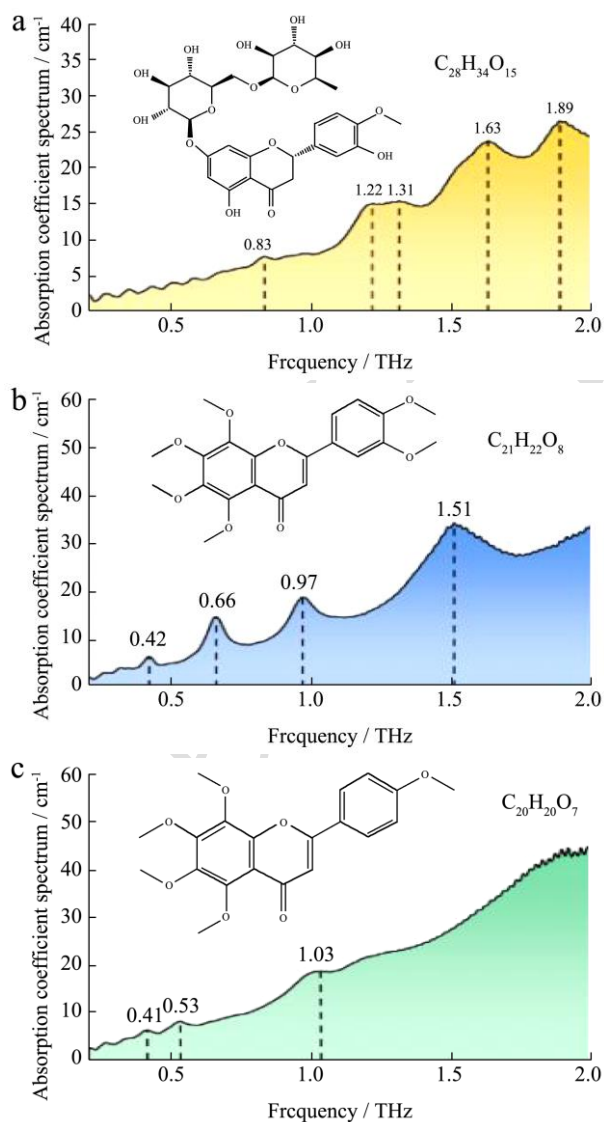


图 3 陈皮黄酮化合物实际与仿真太赫兹光谱

Fig.3 The actual and simulated absorption spectrum of THz for flavonoids in tangerine peel

注: a: 橙皮苷实际的 THz; b: 川陈皮素实际的 THz; c: 橘皮素实际的 THz; d: 橙皮苷仿真 THz; e: 川陈皮素仿真 THz; f: 橘皮素的仿真 THz。

通过上述频域光谱可以获得橙皮苷、川陈皮素和橘皮素纯品压片在 0.2~2 THz 范围内的吸收系数光谱,如图 3 所示。从图 3 可以看出,吸收系数谱的基线随着频率的增加而升高,这可能是由于频率越高,样品对 THz 波的吸收和散射越强,导致基线逐渐向上漂移。此外,由于低于 0.2 THz 的频段受到天线的衍射损耗和带宽的限制,以及高于 2 THz 的频段的高频振荡噪声过大,其信噪比显著降低,因此选择 0.2~2 THz 频段作为有效的分析频段。从图 3a 可以看出,橙皮苷纯品压片呈现出 2 个明显特征吸收峰,分别在 1.63 和 1.89 THz 处,以及 3 个较弱的吸收峰,分别在 0.83、1.22 和 1.31 THz 处。从图 3b 可以看出,川陈皮

素纯品压片具有4个特征吸收峰,分别在0.42、0.66、0.97和1.51 THz处,其中1.51 THz处的吸收峰强度最大,而0.42 THz处的吸收峰强度最弱。从图3c可以看出,橘皮素在0.41和0.53 THz处具有极弱的吸收峰,在1.03 THz处可以观察到一个较宽的吸收峰。通过比较三种黄酮类化合物在0.2~2 THz范围内THz吸收系数谱,可以发现橙皮苷和川陈皮素纯品压片均具有明显、尖锐的特征吸收峰,而橘皮素的吸收峰较弱。

## 2.2 黄酮类化合物的理论光谱计算和分析

为了探究陈皮中黄酮化合物太赫兹光谱特征吸收峰的形成机理,将密度泛函理论(DFT)应用于黄酮化合物的几何结构优化和频率计算。图3d为DFT在B3LYP/6-31G(d,p)基组下计算得到的橙皮苷于0.2~2 THz频段内的吸收光谱。从图中可以看出,橙皮苷分子有3个明显的特征吸收峰,分别在1.21、1.63和1.90 THz处,与如图3a实验光谱中1.22、1.63和

1.89 THz处的吸收峰吻合较好,而实验所得的0.83和1.31 THz处较弱的吸收峰在DFT计算的光谱中并未出现,这可能是由于DFT理论计算只考虑了分子内振动模式而不考虑分子间相互作用、晶体场效应和晶体共振的情况下计算的孤立单分子,进而实验与DFT计算的吸收光谱有一些细微的差异<sup>[21]</sup>。此外,利用“freq=intn”关键词和GaussView 5.08软件的可视化对橙皮苷的吸收峰振动模式进行归属分析,结果如表1所示,进一步表明橙皮苷在1.21 THz处的特征吸收峰主要来自于C<sub>(32)</sub>-C<sub>(35)</sub>等二面角的扭转振动,其贡献为13.0%;在1.63 THz处的特征吸收峰主要来自于C<sub>(30)</sub>-C<sub>(31)</sub>等二面角的扭转振动,其贡献为7.2%;在1.90 THz处的特征吸收峰主要来自于C<sub>(38)</sub>-O<sub>(42)</sub>、C<sub>(30)</sub>-C<sub>(31)</sub>和C<sub>(31)</sub>-C<sub>(32)</sub>等二面角的扭转振动,其贡献分别为4.2%、9.1%和2.9%。由此,根据上述振动模式归属分析的结果,可以清晰地表明二面角扭转振动模式对橙皮苷特征吸收峰的形成做出了重要的贡献。

表1 橙皮苷的吸收峰振动模式归属描述

Table 1 Assignment of vibrational modes of absorption peaks of hesperidin

黄酮类物质	理论峰值/THz	振动模式归属
橙皮苷	1.21	$\tau$ C(31) C(32) C(35) C(36) (2.3%)
		$\tau$ C(31) C(32) C(35) C(40) (2.3%)
		$\tau$ H(70) C(32) C(35) C(36) (2.2%)
		$\tau$ O(33) C(32) C(35) C(36) (2.1%)
		$\tau$ H(70) C(32) C(35) C(40) (2.1%)
		$\tau$ O(33) C(32) C(35) C(40) (2.0%)
	1.63	$\tau$ C(26) C(30) C(31) H(69) (-1.3%)
		$\tau$ O(34) C(30) C(31) H(69) (-1.3%)
		$\tau$ C(26) C(30) C(31) C(32) (-1.2%)
		$\tau$ O(34) C(30) C(31) C(32) (-1.2%)
		$\tau$ C(26) C(30) C(31) H(68) (-1.1%)
		$\tau$ O(34) C(30) C(31) H(68) (-1.1%)
	1.90	$\tau$ C(37) C(38) O(42) C(43) (-2.2%)
		$\tau$ C(39) C(38) O(42) C(43) (-2.2%)
		$\tau$ O(34) C(30) C(31) H(69) (1.7%)
		$\tau$ C(26) C(30) C(31) H(69) (1.6%)
		$\tau$ C(26) C(30) C(31) C(32) (1.5%)
		$\tau$ O(34) C(30) C(31) C(32) (1.5%)
		$\tau$ H(69) C(31) C(32) C(35) (-1.5%)
		$\tau$ C(26) C(30) C(31) H(68) (1.4%)
		$\tau$ O(34) C(30) C(31) H(68) (1.4%)
$\tau$ C(30) C(31) C(32) C(35) (-1.4%)		

注:  $\tau$ 表示二面角扭转振动; 负号表示振动模式的振动相位相反; 百分数表示振动模式的贡献占比。

表 2 川陈皮素的吸收峰振动模式归属描述

**Table 2 Assignment of vibrational modes of absorption peaks of nobiletin**

黄酮类物质	实验峰值/THz	理论峰值/THz	振动模式归属
川陈皮素	0.66	0.68	$\tau$ C(11) C(9) O(10) C(5) (3.8%)
			$\tau$ C(3) C(4) C(7) C(8) (3.2%)
			$\tau$ C(5) C(4) C(7) C(8) (3.2%)
			$\tau$ C(8) C(9) O(10) C(5) (2.9%)
	1.51	1.50	$\tau$ C(1) C(2) O(20) C(21) (5.9%)
			$\tau$ C(3) C(2) O(20) C(21) (5.6%)
			$\tau$ C(4) C(3) O(18) C(19) (-4.3%)
			$\tau$ C(2) C(3) O(18) C(19) (-4%)
	-	1.84	$\tau$ C(12) C(13) O(28) C(29) (6.4%)
			$\tau$ C(14) C(13) O(28) C(29) (6.1%)
			$\tau$ C(13) O(28) C(29) H(49) (5.8%)
			$\tau$ C(13) O(28) C(29) H(50) (5.6%)
			$\tau$ C(13) O(28) C(29) H(51) (5.6%)

表 3 橘皮素的吸收峰振动模式归属描述

**Table 3 Assignment of vibrational modes of absorption peaks of tangeretin**

黄酮类物质	实验峰值/THz	理论峰值/THz	振动模式归属
橘皮素	0.53	0.70	$\tau$ C(20) C(9) O(10) C(5) (3.6%)
			$\tau$ C(5) C(4) C(7) C(8) (3.5%)
			$\tau$ C(4) C(3) O(12) C(13) (-3.2%)
			$\tau$ C(5) C(4) C(7) O(11) (3.2%)
			$\tau$ C(3) C(4) C(7) C(8) (3.1%)
			$\tau$ C(3) C(4) C(7) O(11) (2.8%)
			$\tau$ C(8) C(9) O(10) C(5) (2.8%)
			$\tau$ C(2) C(3) O(12) C(13) (-2.6%)
	1.03	1.08	$\tau$ C(8) C(9) C(20) C(25) (-6.4%)
			$\tau$ O(10) C(9) C(20) C(25) (-6.4%)
			$\tau$ C(8) C(9) C(20) C(21) (-6.2%)
			$\tau$ O(10) C(9) C(20) C(21) (-6.2%)
	-	1.51	$\tau$ C(4) C(3) O(12) C(13) (-5.5%)
			$\tau$ C(2) C(3) O(12) C(13) (-4.9%)
			$\tau$ C(2) C(1) O(16) C(17) (-3.9%)
			$\tau$ O(12) C(3) C(4) C(7) (3.8%)
			$\tau$ C(6) C(1) O(16) C(17) (-3.6%)
			$\tau$ C(2) C(3) C(4) C(7) (3.2%)

图 3e 为基于 DFT 在 B3LYP/6-311G (d, p) 基组下计算得到的川陈皮素于 0.2~2 THz 频段内的吸收光谱。从图中可以看出, 川陈皮素在 0.68 和 1.50 THz 处的特征吸收峰对应于实验所得的 0.66 和 1.51 THz 处的 2 个特征吸收峰, 轻微的蓝移可能是由于计算所用基组方法不完善、不和谐的势能面以及不完整的电子相关性整合所引起的<sup>[22]</sup>。而如图 3b 实验所得的 0.42 和 0.97 THz 处的吸收峰在 DFT 计算的光谱中并未出

现, 说明川陈皮素在 0.42 和 0.97 THz 处的特征吸收峰可能来自于分子间相互作用(如氢键结合作用)引起的分子间振动模式<sup>[23]</sup>。此外, DFT 计算所得的 1.84 THz 处吸收峰并未在实验光谱中出现, 这可能是由于太赫兹实验仪器的限制, 导致一些分子振动模式无法被太赫兹仪器检测到<sup>[24]</sup>。此外, 利用“freq=intn”关键词和 Gauss View 5.08 软件的可视化对川陈皮素的吸收峰振动模式进行归属分析, 结果如表 2 所示, 进一步表明

川陈皮素在 0.68 THz 处的特征吸收峰主要来自于 C(9)-O(10)和 C(4)-C(7)等二面角的扭转振动,其贡献分别为 6.7%和 6.4%;在 1.50 THz 处的特征吸收峰主要来自于 C(2)-O(20)和 C(3)-O(18)等二面角的扭转振动,其贡献分别为 11.5%和 8.3%;在 1.84 THz 处的特征吸收峰主要来自于 C(13)-O(28)和 O(28)-C(29)等二面角的扭转振动,其贡献分别为 12.5%和 17.0%。由此,根据上述振动模式归属分析的结果,可以清晰地表明二面角扭转振动模式在川陈皮素特征吸收峰的所有振动模式中占主导地位。

图 3f 为基于 DFT 在 B3LYP/6-31G(d, p)基组计算得到的橘皮素于 0.2~2 THz 频段内的吸收光谱。从图中可以看出,橘皮素在 1.08 THz 处出现了一个中等强度的特征吸收峰,对应于如图 3c 实验所得的 1.03 THz 处的特征吸收峰,同样存在轻微的蓝移现象。而实验光谱中 0.42 和 0.51 THz 处的吸收峰可能是由噪声引起的或者是分子间相互作用引起的。此外,在 0.70 和 1.51 THz 处出现的特征峰未在实验光谱中出现。利用“freq=intn”关键词和 GaussView 5.08 软件的可视化对橘皮素的吸收峰振动模式进行归属分析,结果如表 3 所示,进一步表明橘皮素在 0.70 THz 处的特征吸收峰主要来自于 C<sub>(9)</sub>-O<sub>(10)</sub>、C<sub>(4)</sub>-C<sub>(7)</sub>和 C<sub>(3)</sub>-O<sub>(12)</sub>等二面角的扭转振动,其贡献分别为 6.4%、12.6%和 5.8%;在 1.08 THz 处的特征吸收峰主要来自于 C<sub>(9)</sub>-C<sub>(20)</sub>等二面角的扭转振动,其贡献为 25.2%;在 1.51 THz 处的特征吸收峰主要来自于 C<sub>(3)</sub>-O<sub>(12)</sub>、C<sub>(1)</sub>-O<sub>(16)</sub>和 C<sub>(3)</sub>-C<sub>(4)</sub>等二面角的扭转振动,其贡献分别为 10.4%、7.5%和 7.0%。

本研究通过理论模拟,对橙皮苷、川陈皮素和橘皮素在太赫兹波段的吸收峰给出了理论的振动模式归属,为橙皮苷、川陈皮素和橘皮素的鉴别提供了理论依据。

### 3 结论

本研究采用经典的压片法,利用透射型的 THz 时域光谱仪获取橙皮苷、川陈皮素和橘皮素标准品压片的 THz 特征吸收光谱,并利用 DFT 方法对 3 种黄酮类化合物的理论特征吸收峰及其振动模式进行了分析,采用“freq=intn”关键词来指认特征吸收峰的振动模式,发现黄酮类化合物的吸收峰大部分来自于二面角的扭转振动,表明 DFT 能在一定程度上解释 THz 光谱吸收峰的振动模式,为 THz-TDS 技术在药物化学无损检测及质量方面应用提供理论支撑。

### 参考文献

[1] Xin Yu, Shuang Sun, Yuyan Guo, et al. Citri reticulatae

pericarpium (chenpi): botany, ethnopharmacology, phytochemistry, and pharmacology of a frequently used traditional Chinese medicine [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2018, 220: 265-282.

[2] 冯靖,彭效明,李翠清,等.天然产物中黄酮类化合物的开发研究进展[J].中医药导报,2018,24(4):71-74.

[3] X L Shi, L Y Niu, L N Zhao, et al. The antiallergic activity of flavonoids extracted from citri reticulatae pericarpium [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42(4).

[4] G D Zheng, P J Hu, Y X Chao, et al. Nobiletin induces growth inhibition and apoptosis in human nasopharyngeal carcinoma c666-1 cells through regulating parp-2/sirt1/ampk signaling pathway [J]. Food Science & Nutrition, 2019, 7(3): 1104-1112.

[5] L Duan, L L Dou, K Y Yu, et al. Polymethoxyflavones in peel of citrus reticulata 'chachi' and their biological activities [J]. Food Chemistry, 2017, 234: 254-261.

[6] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2020.

[7] 郑美玲,郝晓亮,王勇,等.陈皮中黄酮的超声波提取及抑菌性能[J].辽宁科技大学学报,2019,42(1):71-74,80.

[8] 叶晓岚,宋粉云,范国荣,等.高效液相色谱法同时测定广陈皮药材中的 11 种化学成分[J].色谱,2015,33(4):423-427.

[9] 刘丽娜,徐玉娟,肖更生,等.不同年份陈皮黄酮成分分析及抗氧化活性评价[J].南方农业学报,2020,51(3):623-629.

[10] Leili Afsah-Hejri, Elnaz Akbari, Arash Toudeshki, et al. Terahertz spectroscopy and imaging: a review on agricultural applications [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2020, 177: 105628.

[11] Miao Yu, Shihan Yan, Yong-qiang Sun, et al. Characterization of nucleobases in broadband terahertz spectra from 0.5 to 10 THz with the air-biased-coherent-detection technique [J]. Sensors, 2019, 19(5): 1148.

[12] 汪景荣,张卓勇,张振伟,等.偏最小二乘法和 THz-TDS 在正品大黄鉴别中的应用[J].光谱学与光谱分析,2016,36(2): 316-321.

[13] 章龙,李春,李天堂,等.基于太赫兹时域光谱的牛黄及其易混品分类研究[J].激光与光电子学进展,2020,57(23):364-370.

[14] 李辰,魏丞昊,王志琪,等.太赫兹波谱在冬虫夏草检测中的应用[J].深圳大学学报(理工版),2019,36(2):213-220.

[15] 刘海波,于淼,刘伟.宽频太赫兹时域光谱在药物鉴别中的初步研究[J].测控技术,2020,39(6):23-27.

[16] Y C Shen, Yao-Chun Shen. Terahertz pulsed spectroscopy and imaging for pharmaceutical applications: a review [J].

- International Journal of Pharmaceutics, 2011, 417(1): 48-60.
- [17] Lei Hou, Wei Shi, Chengang Dong, et al. Probing trace lactose from aqueous solutions by terahertz time-domain spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part A-molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 246: 119044.
- [18] M Yin, S F Tang, M M Tong, et al. The application of terahertz spectroscopy to liquid petrochemicals detection: a review [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2016, 51(5): 379-396.
- [19] Lei Hou, Wei Shi, Lei Yang, et al. 2021 46th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (irmmw-THz) [M]. Spring St, New York, 2021.
- [20] T D Dorney, R G Baraniuk, D M Mittleman. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy [J]. Journal of the Optical Society of America A-optics Image Science and Vision, 2001, 18(7): 1562-1571.
- [21] 秦坚源.四环素类抗生素的太赫兹光谱检测技术研究[D].杭州:浙江大学,2016.
- [22] 陈敏.基于非对称谐振器-THz 技术的四环素及其降解物检测研究[D].杭州:浙江大学,2018.
- [23] 吴玫晓,彭越,蒋猛,等.盐酸吗啡的太赫兹光谱和理论仿真分析[J].太赫兹科学与电子信息学报,2021,19(3):375-379.
- [24] Keith C Oppenheim, Timothy M Korter, Joseph S Melinger, et al. Solid-state density functional theory investigation of the terahertz spectra of the structural isomers 1, 2-dicyanobenzene and 1, 3-dicyanobenzene [J]. Journal of Physical Chemistry a, 2010, 114(47): 12513-12521.